## (19) 世界知的所有権機関 国際事務局



# 

(43) 国際公開日 2005 年2 月10 日 (10.02.2005)

**PCT** 

## (10) 国際公開番号 WO 2005/013298 A1

(51) 国際特許分類7:

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2004/011503

(22) 国際出願日:

2004年8月4日(04.08.2004)

H01G 9/058, C08F 220/18

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-286176 2003 年8 月4 日 (04.08.2003) J

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本 ゼオン株式会社 (ZEON CORPORATION) [JP/JP]; 〒 1008323 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山川 雅裕 (YA-MAKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代 田区丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社 内 Tokyo (JP). 森 英和 (MORI, Hidekazu) [JP/JP]; 〒1008323 東京都千代田区丸の内二丁目 6番 1号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 星野 哲郎、 外(HOSHINO, Tetsuro et al.); 〒 1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6番 1 0号オー クビル京橋 4 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ; UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### 添付公開書類:

国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される 各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語 のガイダンスノート」を参照。

- (54) Title: BINDER FOR ELECTRICAL DOUBLE LAYER CAPACITOR ELECTRODES
- (54) 発明の名称: 電気二重層キャパシタ電極用パインダー
- (57) Abstract: A binder for electrical double layer capacitor electrodes which binder consists of a copolymer (A) comprising monomer units derived from at least one compound (a) which is represented by the general formula (1):  $CH_2=CR^1-COOR^2$  (wherein  $R^1$  is hydrogen or methyl; and  $R^2$  is alkyl or cycloalkyl) and the homopolymer of which has a glass transition temperature lower than 0°C and monomer units derived from at least one compound (b) which is selected from among alkyl acrylates, alkyl methacrylates, aromatic vinyl compounds, and  $\alpha$ ,  $\beta$ -unsaturated nitriles and the homopolymer of which has a glass transition temperature of 0°C or above and having a total content of the monomer units derived from the compound (a) and those derived from the compound (b) of 90 % by mass or above based on the whole mass of the copolymer (as calculated by taking the whole mass of the copolymer as 100% by mass) and a glass transition temperature of 10 °C or below and which binder is excellent in smoothness, crack resistance and binding properties.
- (57) 要約: 一般式 (1) : CH₂=CR¹-COOR² (式中、R¹は水素原子またはメチル基を、R²はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で表され、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が 0℃未満である、少なくとも一種類の化合物 (a) 由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ピニル化合物、α、β-不飽和ニトリル化合物から選ばれ、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が 0℃以上である、少なくとも一種類の化合物 (b) 由来の単量体単位とを含有し、共重合体の全質量を基準(100質量%)として、化合物 (a) 由来の単量体単位と、化合物 (b) 由来の単量体単位との含有量が、合計で90質量%以上であり、かつガラス転移温度が10℃以下である共重合体(A)からなる、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れた電気二重層キャパシタ電極用バインダーを提供する。



## 明細書

# 電気二重層キャパシタ電極用バインダー

## 5 技術分野

本発明は電気二重層キャパシタ電極用バインダー、該バインダーを含有する電気二 重層キャパシタ電極用バインダー組成物および電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、ならびに該スラリー組成物を用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタに関する。

10

25

## 背景技術

分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシ タは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。また、電気自動 車用電源等の大容量を必要とする用途へもその適用が注目されている。

15 電気二重層キャパシタ用の電極は、活性炭などの電極活物質がバインダーにより集電体に結着された構造を有している。電気二重層キャパシタ用バインダーとしては、一般的にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンなどのフッ素系ポリマーが使われているが、使用量が少ないと集電体との結着性が十分ではなく、使用量が多いと電極の内部抵抗が高くなるという問題があった。また、これらのポリマーを用いて得られる電極の平滑性が不十分なため、電極が不均一になったり、キャパシタ作成時に短絡するおそれがあった。上記の問題点に対し、非フッ素系ポリマーをバインダーとして用いることにより、平滑性、結着性に優れた電極を提供する試みがなされている。例えば、特開2002-256129号公報には、水分散性バインダー樹脂と特殊な熱可逆性増粘剤を使用する電極用結合剤が提案されている。

しかし、これら特殊な熱可逆性増粘剤を使用する電極用結合剤を集電体に塗布して 得られる電極は、平滑性には優れるものの結着性、柔軟性が不十分であった。そのた め、例えば円筒形キャパシタの形状に合わせて巻く際に、電極層が割れたり剥離した りしやすかった。

#### 発明の開示

15

20

そこで、本発明は、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れた電気二重層キャパシタ電極用バインダー、該バインダーを含有する電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物および電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物、ならびに該スラリー組成物を用いて製造された電極および該電極を有する電気二重層キャパシタを提供することを課題とする。

本発明者らは、それぞれを単独重合した場合に得られる重合体が異なるガラス転移 温度を与える二種のアクリル酸エステル等の単量体を併用して得られる共重合体を バインダーとして用いると、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れた電極が得 られることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

かくして第一の本発明によれば、一般式(1):  $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ (式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を、 $R^2$ はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で表される化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0 で未満である、少なくとも一種類の化合物(a)由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$  一不飽和ニトリル化合物から選ばれる化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0 で以上である、少なくとも一種類の化合物(b)由来の単量体単位とを含有し、共重合体(A)の全質量を基準(100 質量%)として、化合物(a)由来の単量体単位と、化合物(b)由来の単量体単位との含有量が、合計で90 質量%以上であり、かつガラス転移温度が10 で以下である共重合体(A)からなる、電気二重層キャパシタ電極用バインダーが提供される。

前記共重合体(A)は、さらに、エチレン性不飽和カルボン酸(c)由来の単量体単位を、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、0.1~10質量%含有するものであることが好ましい。

25 また、前記共重合体 (A) を構成する化合物 (a) を表す一般式 (1) において、  $R^2$  は炭素数  $4 \sim 1$  2 のアルキル基であることが好ましい。

満である、少なくとも一種類の化合物(a)由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、α,βー不飽和ニトリル化合物から選ばれる化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0℃以上である、少なくとも一種類の化合物(b)由来の単量体単位とを含有し、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、化合物(a)由来の単量体単位と、化合物(b)由来の単量体単位との含有量が、合計で90質量%以上であり、かつガラス転移温度が10℃以下である共重合体(A)が、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物が提供される。

前記電極用バインダー組成物中のアルカリ金属イオンの含有量は、共重合体(A)の質量を基準(100質量%)として、0.2質量%以下であることが好ましい。

10

15

20

第三の本発明によれば、上記の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物と、 電極活物質とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物が提供される。

前記電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物には、前記電極活物質の質量を基準 (100質量%) として、0.5~5質量%の増粘剤をさらに含んでいることが好ましく、前記増粘剤は、セルロース系ポリマーであることがさらに好ましい。

第五の本発明によれば、上記の電気二重層キャパシタ用電極を有する電気二重層キャパシタが提供される。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

- (1) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー
- 本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー(以下、単に「バインダー」とも言う。)である共重合体(A)は、少なくとも一種類の化合物(a)、少なくとも一種類の化合物(b)および必要に応じて添加されるその他の単量体成分との共重合体であって、ガラス転移温度(Tg)が10℃以下のものである。共重合体(A)をバインダーとして用いると、同様のガラス転移温度を有する単独重合体(例えば、ポリアクリル酸ブチルなど)を用いた場合と比べて、大幅に電極の結着性を向上させることが可能である。

共重合体(A)のガラス転移温度は、好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃~-50℃の範囲である。ガラス転移温度が低すぎるとバインダー粒子の凝集が起きやすく、バインダーの不均一化により結着性が低下する場合がある。また、バインダーが活物質表面を覆って内部抵抗が増加する場合がある。逆に、ガラス転移温度が高すぎると柔軟性が低下し、得られる電極を巻く、折るなどする時にクラックが生じやすくなる。

以下、共重合体(A)の構成成分について説明する。

<化合物(a)>

15

20 共重合体 (A) の原料単量体の一つである化合物 (a) は、一般式 (1):  $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ で表される化合物であって、これを単独で重合した場合に得られる 重合体のガラス転移温度が 0  $\mathbb{C}$  未満である化合物である。一般式 (1) において、R  $^1$  は水素原子またはメチル基を表し、 $R^2$  は、アルキル基またはシクロアルキル基をあらわす。  $R^2$  はアルキル基であることが好ましく、その炭素数は、好ましくは  $2\sim 1$  8、より好ましくは  $4\sim 1$  2、特に好ましくは  $5\sim 1$  0 である。

本発明で使用される化合物(a)は、これを単独で重合した場合に得られる重合体のガラス転移温度が0℃未満、好ましくは-50℃未満である。ポリマーのガラス転移温度は、各種文献に記載されている値を利用することができる。例えば、アクリル系ポリマーのガラス転移温度は、新高分子文庫7 塗料用合成樹脂入門、高分子刊行

会刊、p168~p169等に記載されている。

化合物(a)として用いられる化合物は、具体的には、アクリル酸エチル(Tg=-22C)(単独重合して得られる重合体のTg、以下同じ。)、アクリル酸n-プロピル(Tg=-52C)、アクリル酸n-プチル(Tg=-54C)、アクリル酸イソプチル(Tg=-65C)、アクリル酸n-オクチル(Tg=-65C)、アクリル酸2-エチルへキシル(Tg=-85C)、メタクリル酸n-オクチル(Tg=-20C)、メタクリル酸n-ドデシル(Tg=-65C)、メタクリル酸n-ラウリル(Tg=-65C)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で、または二種以上を併用して用いることができる。

10 共重合体(A)における化合物(a)由来の単量体単位の量は、共重合体(A)のガラス転移温度が所定の範囲に入れば特に限定されないが、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、通常50~95質量%、好ましくは60~93質量%、より好ましくは70~90質量%である。

<化合物(b)>

25

15 共重合体 (A) の原料単量体の一つである化合物 (b) は、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、α,βー不飽和ニトリル化合物から選ばれる化合物であって、これを単独で重合した場合に得られる重合体のガラス転移温度が 0 ℃以上、好ましくは 2 0 ℃以上である化合物である。中でも、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、および芳香族ビニル 20 化合物が、得られる共重合体 (A) が耐電解液性に優れるので好ましい。また、アクリル酸アルキルエステルおよびメタクリル酸アルキルエステルが、電気化学的な安定性に優れるので特に好ましい。

具体的には、化合物(b)として用いられるアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル( $Tg=+10^{\circ}$ C)(単独重合して得られる重合体のTg、以下同じ。)等が挙げられ、メタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル( $Tg=+105^{\circ}$ C)、メタクリル酸エチル( $Tg=+65^{\circ}$ C)、メタクリル酸 $n-7^{\circ}$ ロピル( $Tg=+35^{\circ}$ C)、メタクリル酸イソプロピル( $Tg=+81^{\circ}$ C)、メタクリル酸 $n-7^{\circ}$ アントでは、 $Tg=+10^{\circ}$ C)、メタクリル酸イソプチル( $Tg=+53^{\circ}$ C)、メタクリル酸  $Tg=+10^{\circ}$ C)等が挙げられる。また、芳香族ビニル化

合物としては、スチレン(Tg=+100°C)、2-メチルスチレン(Tg=+136°C)、3-メチルスチレン(Tg=+97°C)、4-メチルスチレン(Tg=+93°C)、 $\alpha-$ メチルスチレン(Tg=+168°C)、2, 4-ジメチルスチレン(Tg=+112°C)等が挙げられ、 $\alpha$ ,  $\beta-$ 不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリル(Tg=+130°C)、メタクリロニトリル(Tg=+120°C)等が挙げられる。これらの化合物は、単独で、または二種以上を併用して用いることができる。

共重合体(A)における化合物(b)由来の単量体単位の量は、共重合体(A)のガラス転移温度が所定の範囲に入れば特に限定されないが、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、通常5~50質量%、好ましくは7~40質量%、より好ましくは10~30質量%である。

また、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、化合物(a)由来の単量体単位と、化合物(b)由来の単量体単位との含有量が、合計で90質量%以上、好ましくは合計で93質量%以上である。

<その他の単量体>

10

20

25

15 共重合体(A)の単量体として、化合物(a)および化合物(b)の他に、他の単量体成分も用いることができる。他の単量体成分の代表的なものとして、エチレン性不飽和カルボン酸(c)や、多官能エチレン性不飽和化合物(d)が挙げられる。

エチレン性不飽和カルボン酸(c)の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸;マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸などのエチレン性不飽和多価カルボン酸;等が挙げられる。中でもアクリル酸、メタクリル酸などのエチレン性不飽和モノカルボン酸が好ましい。これらを共重合することによって、結着性をより向上させることができる。共重合体(A)におけるエチレン性不飽和カルボン酸(c)由来の単量体単位の量は、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、好ましくは0.1~10質量%、より好ましくは1~10質量%、さらに好ましくは2~7質量%である。

多官能エチレン性不飽和化合物(d)の例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレートなどのジメタクリル酸エステル類;トリメチロールプロパントリメタクリレートなどのトリメタクリル酸エステル

類;ジビニルベンゼンなどのジビニル化合物;等が挙げられる。これらを共重合することによって、共重合体(A)が電解液により溶解または膨潤するのを抑制できる。 共重合体(A)における多官能エチレン性不飽和化合物(d)由来の単量体単位の量は、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、通常5質量%以下であり、好ましくは3質量%以下である。

上記エチレン性不飽和カルボン酸(c) や多官能エチレン性不飽和化合物(d)の他にも、他の単量体成分として、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の共重合可能な単量体を用いてもよい。上記共重合可能な単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1ープテンなどの1ーオレフィン;クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸プチル、クロトン酸イソプチル、クロトン酸ローアミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸ローへキシル、クロトン酸2ーエチルへキシル、クロトン酸ヒドロキシプロピルなどのクロトン酸エステル;マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチル、マレイン酸ジー2ーエチルへキシルなどのマレイン酸ジエステル;フマル酸ジブチル、フマル酸ジブチルなどのフマル酸ジエステル;オタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチルなどのイタコン酸ジエステル;無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸無水物;が挙げられる。これらの単量体は2種以上併用してもよく、これらの単量体由来の単量体単位の量の合計は、共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、10質量%以下であり、好ましくは5質量%以下である。

20 <共重合体(A)の製法>

5

10

15

25

共重合体(A)の製法は特に限定されず、例えば、乳化重合法、懸濁重合法、分散 重合法または溶液重合法などの公知の重合法により前記の各単量体を共重合して得 ることができる。中でも、乳化重合法で製造することが、共重合体(A)の粒子径の 制御が容易であるので好ましい。その際、集電体の腐食の原因となるアルカリ金属イ オンの混入をなるべく減らすために、重合用脱イオン水中のアルカリ金属イオン含有 量を減らしたり、重合開始剤や乳化剤、分散剤等の重合副資材としてアルカリ金属を 含まないものを用いたりすることが好ましい。

このようなアルカリ金属を含まない重合開始剤の例としては、過硫酸アンモニウム;ベンソイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイドなどの有機過酸化

物;などがあり、これらは単独で用いることもできるし、又はアスコルビン酸などのようなアルカリ金属イオンを含まない還元剤と併用したレドックス系重合開始剤とすることもできる。また、2,2'ーアゾビスイソブチロニトリル、2,2'ーアゾビス(2,4ージメチルバレロニトリル)、2,2'ーアゾビス(4ーメトキシー2,4ージメチルバレロニトリル)、ジメチル2,2'ーアゾビスイソブチレート、4,4'ーアゾビス(4ーシアノペンタノイック酸)などのアゾ化合物;2,2'ーアゾビス(2ーア・ゾビス(1・ア・ゾビス(2・ア・ア・ゾビス(1・ア

10

15

アルカリ金属を含まない乳化剤の具体例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンラウリルエステル、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレンブロック共重合体などの非イオン性乳化剤;ゼラチン、無水マレイン酸ースチレン共重合体、ポリビニルピロリドンなどが例示され、これらは単独でも2種類以上を併用して用いても良い。乳化剤の添加量は任意に設定でき、単量体総量100質量部に対して、通常0.01~10質量部程度であるが、重合条件によっては分散剤を使用しなくてもよい。

20 また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸ナトリウムなどのベンゼンスルホン酸ナトリウム塩; ラウリル硫酸ナトリウム、テトラドデシル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸ナトリウム塩; ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ジヘキシルスルホコハク酸ナトリウムなどのスルホコハク酸ナトリウム塩; ラウリン酸ナトリウムなどの脂肪酸ナトリウム塩; ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェートナトリウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルサルフェートナトリウム塩などのエトキシサルフェートナトリウム塩; アルキルエーテルリン酸エステルナトリウム塩; ポリアクリル酸ナトリウム; などのアルカリ金属を含む乳化剤を用いてもよいが、その使用量は、単量体総量100質量部に対して、通常2質量部以下、好ましくは1質量部以下である。

# (2) 電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物

本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物(以下、単に「バインダー組成物」とも言う。)は、上記の共重合体(A)が水に分散されてなるものである。 共重合体(A)を水に分散させる方法は特に限定されない。例えば、スプレードライ 法や微粉砕により微粒子状とした共重合体(A)を常法に従い水と混合分散させれば よい。また、乳化重合法により共重合体(A)を水分散体として得た場合は、必要に 応じて濃縮、希釈などにより濃度を調整し、共重合体(A)を単離せずにそのまま本 発明のバインダー組成物として用いることができる。水に分散された共重合体(A) の水中での濃度(固形分量)は、バインダー組成物の質量を基準(100質量%)と して、通常20~70質量%である。バインダー組成物中のアルカリ金属イオンの含 有量は、集電体の腐食防止の観点から、共重合体(A)の質量を基準(100質量%) として、0.2質量%以下であることが好ましい。

本発明のバインダー組成物における共重合体(A)の粒子径は、通常50~1000nm、好ましくは70~800nm、より好ましくは100~500nmである。 粒子径が大きすぎると結着力が不足するおそれがある。逆に、粒子径が小さすぎると電極活物質の表面を覆い隠して内部抵抗が増加する場合がある。ここで、粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径である。

# (3)電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物

10

20 本発明の電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物(以下、単に「スラリー」と も言う。)は、前記本発明のバインダー組成物、および電極活物質を含有し、必要に 応じて増粘剤および導電性付与材が含まれる。

本発明で用いる電極活物質としては、比表面積が $30m^2/g$ 以上、好ましくは $500\sim5$ ,  $000m^2/g$ 、より好ましくは1,  $000\sim3$ ,  $000m^2/g$ の炭素質物質が好適に使用される。炭素質物質の具体例としては、活性炭、ポリアセン、カーボンウィスカ、グラファイト等が挙げられ、これらの粉末または繊維を使用することができる。電極活物質は、好ましくは活性炭であり、具体的にはフェノール系、レーヨン系、アクリル系、ピッチ系、又はヤシガラ系等の活性炭を使用することができる。また、特開平11-317333

載される、黒鉛類似の微結晶炭素を有しその微結晶炭素の層間距離が拡大された非多孔性炭素も電極活物質として用いることができる。電極活物質が粉末の場合は、粒子径が $0.1\sim100\,\mu\,\mathrm{m}$ 、さらに好ましくは $1\sim20\,\mu\,\mathrm{m}$ であると、キャパシタ用電極の薄膜化が容易で、静電容量も高くできるので好ましい。

- 本発明のスラリーにおける共重合体(A)の量は、電極活物質100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部である。バインダー量が少なすぎると電極から電極活物質や導電性付与材が脱落しやすくなり、逆に多すぎると電極活物質がバインダーに覆い隠されて電気二重層キャパシタの内部抵抗が増大するおそれがある。
- 本発明のスラリーは、増粘剤を含有することが好ましい。増粘剤を含有することに 10 より、スラリーの塗工性や流動性が向上する。増粘剤の種類は特に限定されないが、 水溶性のポリマーが好ましい。水溶性ポリマーの具体例としては、カルボキシメチル セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース系 ポリマーおよびこれらのアンモニウム塩並びにアルカリ金属塩;ポリ(メタ)アクリ ル酸ナトリウムなどのポリ(メタ)アクリル酸塩、ポリビニルアルコール、ポリエチ レンオキシド、ポリビニルピロリドン、アクリル酸又はアクリル酸塩とビニルアルコ ールの共重合体、無水マレイン酸又はマレイン酸もしくはフマル酸とビニルアルコー ルの共重合体、変性ポリビニルアルコール、変性ポリアクリル酸、ポリエチレングリ コール、ポリカルボン酸、酸化スターチ、リン酸スターチ、カゼイン、各種変性デン プンなどが挙げられる。この中で、好ましく用いられるものはセルロース系ポリマー 20 およびその塩であり、さらに好ましいのは、セルロース系ポリマーのアンモニウム塩 である。これら増粘剤の好ましい使用量は、電極活物質100質量部に対して、0. 5~5質量部である。

本発明のスラリーは、導電性付与材を含有することが好ましい。導電性付与材としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック等の導電性カーボンを使用することができ、これらは上記電極活物質と混合して使用する。導電性付与材を併用することにより、上記電極活物質同士の電気的接触が一段と向上し、電気二重層キャパシタの内部抵抗が低くなり、かつ容量密度を高くすることができる。導電性付与材の使用量は、電極活物質100質量部に対して、通常0.1~20質量部、

25

5

25

好ましくは2~10質量部である。

その他、本発明のスラリーには、本発明の効果を損なわない範囲で、共重合体(A)以外の非水溶性のポリマーを少量含んでいても良い。その他の非水溶性のポリマーとしては、例えば、アクリロニトリル/1ーオレフィン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエンゴムおよびその水素化物などのニトリル系ポリマー;ポリブタジエン、スチレン/ブタジエン系共重合体などのジエン系ポリマー;エチレン/アクリル酸エステル共重合体、エチレン/プロピレン/非共役ジエン共重合体などのエチレン系ポリマー;ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素系ポリマー;等が挙げられる。

10 本発明のスラリーは、本発明のバインダー組成物および電極活物質と、必要に応じて増粘剤および導電性付与材とを、混合機を用いて混合して製造できる。混合機としては、ボールミル、サンドミル、顔料分散機、擂潰機、超音波分散機、ホモジナイザー、プラネタリーミキサー、ホバートミキサーなどを用いることができる。混合方法や混合順序は特に限定されないが、増粘剤の水溶液と導電性付与材とを混合して導電15 性付与材を微粒子状に分散させた後、ここに電極活物質とバインダー組成物とを添加し、均一に混合するのが好ましい。また、電極活物質と導電性付与材とを擂潰機、プラネタリーミキサー、ヘンシェルミキサー、オムニミキサーなどの混合機を用いて先ず混合し、次いで増粘剤の水溶液を加えて電極活物質と導電性付与材とを均一に分散させて、ここにバインダー組成物を添加して均一に混合するのも好ましい。これらの方法を採ることにより、容易に均一なスラリーを得ることができる。

## (4)電気二重層キャパシタ用電極

本発明の電気二重層キャパシタ用電極は、上記共重合体(A)と上記電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着してあるものである。集電体は、導電性を有しかつ電気化学的に耐久性のある材料であれば特に制限されないが、耐熱性を有するとの観点から、アルミニウム、チタン、タンタル、ステンレス鋼、金、白金などの金属材料が好ましく、アルミニウムおよび白金が特に好ましい。集電体の形状は特に制限されないが、通常、厚さ0.001~0.5 mm程度のシート状のものを用いる。

本発明の電極は、湿式成形または乾式成形によって製造することができる。湿式成形は、集電体に、上記本発明のスラリーを塗布し、乾燥することにより製造する方法

である。スラリーの集電体への塗布方法は特に制限されない。例えば、ドクターブレード法、ディップ法、リバースロール法、ダイレクトロール法、グラビア法、エクストルージョン法、ハケ塗り法などの方法が挙げられる。スラリーの粘度は、塗工機の種類や塗工ラインの形状によっても異なるが、通常100~100,000mPa・s、好ましくは、1,000~50,000mPa・s、より好ましくは5,000~20,000mPa・sである。塗布するスラリー量も特に制限されないが、乾燥した後に形成される、電極活物質、バインダーなどからなる電極層の厚さが、通常、0.005~5mm、好ましくは0.01~2mmになる量が一般的である。乾燥方法としては例えば温風、熱風、低湿風による乾燥、真空乾燥、(遠)赤外線や電子線などの照射による乾燥法が挙げられる。乾燥温度は、通常150~250℃である。更に、乾燥後の集電体をプレスすることにより電極の活物質の密度を高めてもよい。プレス方法は、金型プレスやロールプレスなどの方法が挙げられる。

乾式成形法は、特に制限はなく、具体的には、加圧成形法、粉体成形法、押出し成 形法などが挙げられる。加圧成形法は、前記共重合体(A)および電極活物質を金型 内やベルト上で加圧することで再配列、変形、破壊を行い緻密化させ、電極層を成形 する方法である。

粉体成形法は、前記共重合体(A)および電極活物質を粉末状として集電体上に均一散布し、これを共重合体(A)のTg以上の温度に加熱して集電体上に膜状に電極層を形成させる方法である。

20 押出し成形法は、前記共重合体(A)および電極活物質を押出し機に供給し、フィルムまたはシート状のエンドレスの長尺物として電極層を連続成形する方法である。 成形した電極の厚みのばらつきを無くし、電極層の密度を上げて電気二重層キャパシタの高容量化をはかるために、必要に応じて更に成形した電極に後加圧を行っても良い。

25 後加圧の方法は、ロールによるプレス工程が一般的である。プレス工程では、2本の円柱状のロールをせまい間隔で平行に上下にならべ、それぞれを反対方向に回転させて、その間に電極をかみこませ加圧する。ロールは加熱又は冷却等、温度調節しても良い。

## (5) 電気二重層キャパシタ

10

15

本発明の電気二重層キャパシタは、上記本発明の電気二重層キャパシタ用電極を有するものである。電気二重層キャパシタは、上記の電極や電解液、セパレーター等の部品を用いて、常法に従って製造することができる。具体的には、例えば、セパレーターを介して電極を重ね合わせ、これをキャパシタ形状に応じて巻く、折るなどして容器に入れ、容器に電解液を注入して封口して製造できる。

セパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン製の 微孔膜または不織布、一般に電解コンデンサ紙と呼ばれるパルプを主原料とする多孔 質膜など公知のものを用いることができる。また、セパレーターに代えて固体電解質 あるいはゲル電解質を用いてもよい。

10 電解液は、特に限定されないが、耐電圧が高いので、電解質を有機溶媒に溶解した 非水電解液が好ましい。

電解質としては、従来より公知のものがいずれも使用でき、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート、トリエチルモノメチルアンモニウムテトラフルオロボレート、テトラエチルアンモニウムへキサフルオロフォスフェートなどが挙げられる。これらの電解質を溶解させる溶媒(電解液溶媒)も、一般的に電解液溶媒として用いられるものであれば特に限定されない。具体的には、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γーブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリルなどが挙げられ、これらは単独または二種以上の混合溶媒として使用することができる。中でも、カーボネート類が好ましい。電解液の濃度は通常 0.5 モル/リットル以上、好ましくは 0.8 モル/リットル以上である。

#### (実施例)

25

以下に、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、本実施例における部および%は、特に断りがない限り質量基準である。 (実施例1)

撹拌機付き反応容器に、表1に示す組成の単量体混合物100部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.7部、イオン交換水250部および過硫酸アンモニウム1.5部を仕込み、十分撹拌した後、80℃で5時間重合し、固形分量が約30%のラテックスを得た。重合転化率は95%であり、重合体の組成比は、単量体仕込み比

と一致した。このラテックスにアンモニア水を加えてpHを7にした後に減圧濃縮して残留単量体を除去し、固形分量が40%のラテックス(バインダー水分散体)としてバインダー組成物を得た。誘導結合プラズマ発光分光法(ICP)により測定したアルカリ金属イオンの量は共重合体の質量を基準(100質量%)として、0.1%であった。

次いで、電極活物質として高純度活性炭粉末(比表面積2000m²/g、平均粒径8μm)100部、および導電性付与材としてケッチェンプラック1.5部とアセチレンプラック3部とを混合して前記バインダー組成物12.5部に加え、さらに増粘剤としてカルボキシメチルセルロースーアンモニウム塩(CMCダイセルDN-10 0L:ダイセル化学工業社製)を2部添加した。全固形分の濃度が43%となるように水を加え、プラネタリーミキサーを用いて60分間混合した。その後、固形分濃度が41%になるように水で希釈してさらに10分間混合し、電極用スラリーを得た。このスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔にドクターブレードを用いて塗布し、80℃で30分送風乾燥機で乾燥した。その後、ロールプレス機を用いてプレスを行い厚さ80μm、電極層の密度0.6g/cm³の電極を得た。

上記により製造した電極を直径15mmの円形に切り抜いたものを2枚作成し、200℃で72時間乾燥させた。この2枚の電極の電極層面を対向させ、直径18mm、厚さ40μmの円形セルロース製セパレータを挟んだ。これをポリプロピレン製パッキンを設置したステンレス鋼製のコイン型外装容器(直径20mm、高さ1.8mm、ステンレス鋼厚さ0.25mm)中に収納した。この容器中に電解液を空気が残らないように注入し、ポリプロピレン製パッキンを介して外装容器に厚さ0.2mmのステンレス鋼のキャップをかぶせて固定し、容器を封止して、直径20mm、厚さ約2mmのコイン型電気二重層キャパシタを製造した。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。

(実施例2~6, 比較例1~2)

5

単量体混合物として表1に示す組成のものを用いた他は実施例1と同様にしてバインダー組成物、電極用スラリー、電極および電気二重層キャパシタを製造した。 (試験および評価方法)

## (1) バインダーの物性

上記実施例 $1\sim6$ および比較例 $1\sim2$ で使用した、バインダーとして用いた重合体の物性は、以下の方法で測定した。

<重合体の組成比>

5 重合体中の各単量体単位含有量(組成比)は、<sup>1</sup>Hーおよび<sup>13</sup>C-NMR測定により求めた。結果を表1に示す。

<重合体のガラス転移温度(Tg)>

重合体をポリテトラフルオロエチレン板上に流延し、2日間乾燥後、さらに12 0℃で15分間乾燥させて重合体フィルムを作製した。そのフィルムを用いて示差走 査型熱量計(DSC)を用いて毎分5℃で昇温して測定した。結果を表1に示す。

<重合体の粒子径>

重合体の粒子径は、透過型電子顕微鏡写真で無作為に選んだポリマー粒子100個の径を測定し、その算術平均値として算出される個数平均粒子径として求めた。結果を表1に示す。

15 <耐電解液性(重合体の電解液膨潤倍率(倍))>

バインダー組成物を約0.1 mm厚のポリマー膜ができるようにガラス板に塗布した後、室温で24時間風乾し、さらに120℃で2時間真空乾燥してキャストフィルムを作製する。このキャストフィルムを約2cm角に切り取って重量を測定した後、温度60℃の電解液中に浸漬する。浸漬したフィルムを72時間後に引き上げ、タオ20ルペーパーで拭きとってすぐに質量を測定し、(浸漬後質量)/(浸漬前質量)の値を電解液膨潤倍率とした。なお、電解液としては、テトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートをプロピレンカーボネートに1モル/リットルの濃度で溶解させた溶液を用いた。電解液膨潤倍率が小さいほど、バインダーポリマーの耐電解液性が高いことを示す。結果を表2に示す。

25 (2)電極および電気二重層キャパシタの性能

上記実施例  $1 \sim 6$  および比較例  $1 \sim 2$  で作成した電極および電気二重層キャパシタの性能について、以下の評価を行った。結果を表 2 に示す。

<平滑性>

JIS B0601に準じて、電極層の表面の20μm四方の算術平均粗さ(Ra)

を、原子間力顕微鏡で観測した。(ロールプレス前の電極について測定) <ピール強度>

電極を幅2.5 cm×長さ10 cmの矩形に切り、電極層面を上にして固定した。電極層面にセロハンテープを貼り付け、テープを50 mm/分の速度で180°方向に剥離したときの応力 (N/cm)を10回測定し、その平均値をピール強度とした。この値が大きいほど結着強度が高く、電極活物質が集電体から剥離しにくいことを示す。

## <耐クラック性>

10

15

電極を幅3cm×長さ9cmの矩形に切って試験片とする。試験片の集電体側の面を下にして机上に置き、長さ方向の中央(端部から4.5cmの位置)、集電体側の面に直径3mmのステンレス棒を短手方向に横たえて設置する。このステンレス棒を中心にして試験片を電極層が外側になるように180°折り曲げた。10枚の試験片について試験し、各試験片の電極層の折り曲げた部分について、ひび割れまたは剥がれの有無を観察した。10枚のいずれにもひび割れまたは剥がれが全く生じていない場合を〇、1枚以上に1箇所以上のひび割れまたは剥がれが生じた場合を×と評価した。電極層にひび割れまたは剥がれが生じないと、電極が柔軟性に優れることを示す。< < 内部抵抗>

電気二重層キャパシタを、25℃において、10mAの定電流で0Vから2.7V まで10分間充電を行い、その後0Vまで、1mAの一定電流で放電を行った。得ら れた充放電曲線より社団法人電子情報技術産業協会が定める規格RC-2377の 計算方法に従って算出した。

表1

	バインダー組	成(かっこ内の	T g (°C)	粒子径(nm)	
	化合物(a)	化合物(b)	その他単量体		
実施例 1	2EHA (83)	AN (15)	MAA (2)	-44	130
実施例 2	2EHA (78)	MMA (20)	MAA (2)	-40	110
実施例3	BA (88)	MMA (10)	MAA (2)	-27	150
実施例4	2EHA (68)	ST (30)	MAA (2)	-32	120
実施例 5	2EHA (73)	MMA (25)	EGDMA (2)	-34	110
実施例 6	2EHA (78)	ST (20)	EGDMA (2)	-41	110
比較例 1	BA (45)	MMA (46)	MAA (4)	28	100
比較例 2	BA (96)	_	MAA (4)	-47	110

(表1中の略語は、以下の意味を有する。

2EHA: アクリル酸2-エチルヘキシル、AN: アクリロニトリル、MAA: メタクリル酸、BA: アクリル酸<math>n-ブチル、ST: スチレン、EGDMA: エチレング リコールジメタクリレート)

表 2

	平滑性	耐クラック性	ピール強度	内部抵抗	耐電解液性
	(Ra: μ m)		(N/cm)	(Ω)	(倍)
実施例 1	1.4	0	0. 1	3. 3	1. 4
実施例 2	1.6	0	0. 13	3. 2	1.1
実施例3	1.4	0	0. 15	3. 4	1. 3
実施例 4	1.5	0	0. 12	3. 1	1.2
実施例5	1.5	0	0. 13	3. 2	1.1
実施例 6	1.5	0	0. 11	3. 2	1.1
比較例 1	1. 6	×	0. 05	3. 6	1. 4
比較例2	1. 5	×	0. 02	3. 8	1. 3

表 2 から明らかなように、本発明の電極は耐クラック性、ピール強度に優れていた。 10 さらに、該電極を用いて製造した電気二重層キャパシタも、内部抵抗が小さく、電気

二重層キャパシタとしての性能に優れていた。一方、ガラス転移温度が高すぎるバインダー(比較例1)、化合物(b)由来の単量体単位を有しないバインダー(比較例2)を用いた電極は、耐クラック性、ピール強度いずれも劣っており、それらから得られた電気二重層キャパシタの性能も劣っていた。

5 以上、現時点において、もっとも、実践的であり、かつ、好ましいと思われる実施 形態に関連して本発明を説明したが、本発明は、本願明細書中に開示された実施形態 に限定されるものではなく、請求の範囲および明細書全体から読み取れる発明の要旨 或いは思想に反しない範囲で適宜変更可能であり、そのような変更を伴う電気二重層 キャパシタ電極用バインダー、バインダー組成物、スラリー組成物、および電極なら びに電気二重層キャパシタもまた本発明の技術的範囲に包含されるものとして理解 されなければならない。

## 産業上の利用可能性

15 本発明の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物を含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物を用いて作成した電気二重層キャパシタ用電極は、平滑性、耐クラック性、および結着性に優れる。この電気二重層キャパシタ用電極を用いることで、優れた電気二重層キャパシタを製造することができる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式(1)

 $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ 

5 (式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を、 $R^2$ はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で表される化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0 で未満である、少なくとも一種類の化合物(a)由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$  一不飽和ニトリル化合物から選ばれる化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0 で以上である、少なくとも一種類の化合物(b)由来の単量体単位とを含有し、

共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、化合物(a)由来の単量体単位と、化合物(b)由来の単量体単位との含有量が、合計で90質量%以上であり、かつガラス転移温度が10℃以下である

- 15 共重合体(A)からなる、電気二重層キャパシタ電極用バインダー。
  - 2. 前記共重合体 (A) が、さらに、エチレン性不飽和カルボン酸 (c) 由来の単量体単位を、共重合体 (A) の全質量を基準 (100質量%) として、 $0.1\sim10$ 質量%含有する、請求の範囲第1項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。 3. 前記一般式 (1) において、 $R^2$ が炭素数  $4\sim12$ のアルキル基である、請求の

範囲第1項または第2項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー。

4. 一般式(1)

20

 $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ 

(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を、 $R^2$ はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で表される化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス 転移温度が0  $\mathbb{C}$ 未満である、少なくとも一種類の化合物(a)由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$  -不飽和ニトリル化合物から選ばれる化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が0  $\mathbb{C}$ 以上である、少なくとも一種類の化合物(b)由来の単量体単位とを含有し、

5

共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、化合物(a)由来の単量体単位と、化合物(b)由来の単量体単位との含有量が、合計で90質量%以上であり、かつガラス転移温度が10℃以下である

共重合体(A)が、水に分散されてなる電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。

- 5. 前記電極用バインダー組成物中のアルカリ金属イオンの含有量が、共重合体 (A) の質量を基準 (100質量%) として、0.2質量%以下である、請求の範囲第4項 に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー組成物。
- 6. 請求の範囲第4項または第5項に記載の電気二重層キャパシタ電極用バインダー 10 組成物と、電極活物質とを含有する電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物。
  - 7. 前記電極活物質の質量を基準(100質量%)として、0.5~5質量%の増粘剤をさらに含む、請求の範囲第6項に記載の電気二重層キャパシタ電極用スラリー組成物。
- 8. 前記増粘剤がセルロース系ポリマーである、請求の範囲第7項に記載の電気二重 15 層キャパシタ電極用スラリー組成物。
  - 9. 一般式(1)

 $CH_2 = CR^1 - COOR^2$ 

(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を、 $R^2$ はアルキル基またはシクロアルキル基を表す。)で表される化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス 転移温度が 0  $\mathbb{C}$ 未満である、少なくとも一種類の化合物(a)由来の単量体単位と、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、芳香族ビニル化合物、 $\alpha$ ,  $\beta$  - 不飽和ニトリル化合物から選ばれる化合物であって、これを単独重合して得られる重合体のガラス転移温度が 0  $\mathbb{C}$  以上である、少なくとも一種類の化合物(b)由来の単量体単位とを含有し、

25 共重合体(A)の全質量を基準(100質量%)として、化合物(a)由来の単量体単位と、化合物(b)由来の単量体単位との含有量が、合計で90質量%以上であり、かつガラス転移温度が10℃以下である

共重合体(A)と、電極活物質とを含有する電極層が集電体に結着されてある、電気 二重層キャパシタ用電極。 10. 請求の範囲第9項に記載の電気二重層キャパシタ用電極を有する、電気二重層キャパシタ。